

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260862

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl. H05B 33/22
H05B 33/14(21)Application number : 2002-051358 (71)Applicant : EASTMAN KODAK CO
(22)Date of filing : 27.02.2002 (72)Inventor : RAYCHAUDHURI PRANAB
KUMAR
MADATHIL JOSEF KURU

(30)Priority

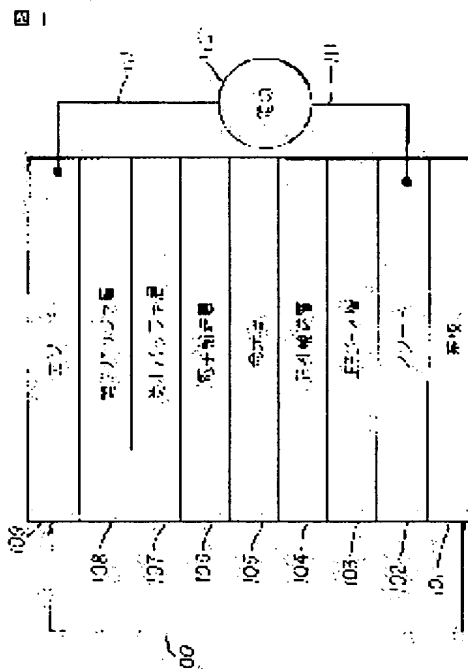
Priority number : 2001 795265 Priority date : 28.02.2001 Priority country : US

(54) ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic LED device structure that has relatively uniform transparency in the visible wavelength region and has a remarkable protection for the damages at the time of spatter-piling of the electrodes.

SOLUTION: The organic light-emitting diode device comprises (a) a substrate, (b) an anode layer made of a conductive material that is provided on the substrate, (c) a luminous layer containing an electroluminescent material that is provided on the anode layer, (d) a buffer structure which contains at least two layers of a first buffer layer containing an alkaline halide and a second buffer layer that is provided on the first buffer layer and shows a work function of 2.0-4.0 V containing a metal or alloy, and (e) a spatter layer made of a metal or alloy that is provided on the buffer structure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-260862

(P2002-260862A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/22

33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

33/14

テーマコード(参考)

A 3 K 0 0 7

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-51358(P2002-51358)

(22) 出願日 平成14年2月27日(2002.2.27)

(31) 優先権主張番号 09/795265

(32) 優先日 平成13年2月28日(2001.2.28)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 プラナブ カマー レイチャードハリー
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,
ロチェスター, ジェイ ビー レーン
147

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

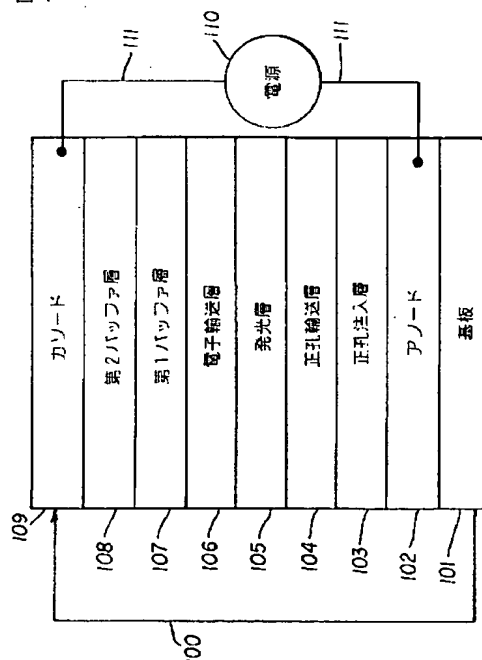
(54) 【発明の名称】 有機発光ダイオードデバイス

(57) 【要約】

【課題】 可視波長域での透明性が比較的均一であり、かつ、電極をスパッタ堆積する際の損傷に対して顕著な保護を与える、そのようなOLEDデバイス構造体を提供すること。

【解決手段】 (a) 基板、(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、(c) 該アノード層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、(d) 該発光層の上に設けられた、アルカリハロゲン化物を含有する第1バッファ層と、該第1バッファ層の上に設けられた、金属又は合金を含有する2.0~4.0Vの範囲内の仕事関数を示す第2バッファ層との少なくとも2層を含むバッファ構造体、及び(e) 該バッファ構造体の上に設けられた、金属又は合金でできたスパッタ層を含んで成る有機発光ダイオードデバイス。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 基板、

(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、

(c) 該アノード層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、

(d) 該発光層の上に設けられた、アルカリハロゲン化物を含有する第 1 バッファ層と、該第 1 バッファ層の上に設けられた、金属又は合金を含有する 2.0～4.0 V の範囲内の仕事関数を示す第 2 バッファ層との少なくとも 2 層を含むバッファ構造体、及び

(e) 該バッファ構造体の上に設けられた、金属又は合金でできたスパッタ層

を含んで成る有機発光ダイオードデバイス。

【請求項 2】 (a) 基板、

(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、

(c) 該アノード層の上に設けられた正孔注入層、

(d) 該正孔注入層の上に設けられた正孔輸送層、

(e) 該正孔輸送層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、

(f) 該発光層の上に設けられた電子輸送層、

(g) 該電子輸送層の上に設けられた、アルカリハロゲン化物を含有する第 1 バッファ層と、該第 1 バッファ層の上に設けられた、金属又は合金を含有する 2.0～4.0 V の範囲内の仕事関数を示す第 2 バッファ層との少なくとも 2 層を含むバッファ構造体、及び

(h) 該バッファ構造体の上に設けられた、金属又は合金でできたスパッタ層を含んで成る有機発光ダイオードデバイス。

【請求項 3】 前記第 1 バッファ層の厚さが 0 nm より大きく、かつ、10 nm より小さい、請求項 1 記載の有機発光ダイオードデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機バッファ構造体と、該無機バッファ構造体の上にスパッタされた金属又は合金の層とを使用する有機発光ダイオードデバイス、及びそのようなデバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電場発光(OEL)デバイスは、有機発光ダイオード(OLED)とも称され、フラットパネル型表示用途に有用である。この発光デバイスが魅力的である理由は、輝度効率の高い赤色、緑色及び青色が得られるように設計することができ、2～3ボルトというオーダーの低駆動電圧で動作可能であり、しかも斜めの角度から見ることができることにある。このようにユニークな特性は、アノードとカソードの間に低分子有機物質を挟み込んだ薄膜の多層スタックを含んで成る基本OLED構造に由来する。Tangらは、譲受人共通の米国特許第4,76

9,292号及び同第4,885,211号に、このような構造体を開示している。一般的な電場発光(EL)媒体は、正孔輸送層(HTL)と電子輸送層(ETL)との2層構造からなり、各層の厚さは20～30ナノメートル程度であることが典型的である。通常、アノード材料は透光性のインジウム錫酸化物(ITO)薄膜担持ガラスであり、これはOLEDの基板としても働く。カソードは反射性薄膜であることが典型的である。電極材料は、仕事関数を基準に選定される。アノードにはITOが最もよく使用されるが、これは仕事関数が高いからである。電子注入用接点には、仕事関数が比較的低いという理由で、Mg:Ag合金が一般に採用されている。Al:Li、Ag:Li及びLiF/Alのようなりチウム含有合金系接点も、効率的な電子注入性を提供する。このデバイスは、EL媒体を差し渡して印加される電位差に応じて可視光を発する。電極間に電位差が印加されると、注入されたキャリア(アノード側では正孔、カソード側では電子)がEL媒体中を互いに向けて移動し、それらの一部が再結合することにより発光が起こる。

【0003】OLEDの製作には蒸着法が採用される。この方法を採用すると、真空室内でITOガラス基板の上に有機層が薄膜状に蒸着され、次いでカソード層が蒸着される。カソードを蒸着する方法としては、有機層への損傷がないことから、抵抗加熱法又は電子ビーム加熱法による真空蒸着法が最も適当であることが知られている。しかしながら、カソード層の製作にはこうした方法を採用しないことが非常に望ましいであろう。なぜなら、該方法は非効率的であるからである。低コスト製造を実現するためには、OLED製造に特に適した信頼性があり処理能力の高いことが確立されている方法を採用・開発する必要がある。多くの産業で、薄膜蒸着法の選択肢としてスパッタ法が採用されている。スパッタ法の利点には、コーティングのコンフォーマル性、高密度性及び密着性、サイクル時間の短さ、被覆室の低メンテナンス性、材料使用効率の良さ、等がある。

【0004】OLEDのカソード層の製作に、スパッタ法のような高エネルギー堆積法は、通常は採用されない。その理由は、有機層に損傷を与え、ひいてはOLED性能を低下させる虞があるからである。スパッタ堆積法は、高エネルギーの中性、電子、陽イオン及び陰イオン並びに励起状態からの放出を含む複雑な環境において起こり、その上にカソード層が堆積される有機層を劣化させる可能性がある。

【0005】Liaoら(Appl. Phys. Lett. 75, 1619 [1999])は、x線及び紫外光電子分光光度計を使用し、100 eVのAr⁺照射によってAlq表面に誘発される損傷を調査した。コアレベル電子密度曲線から、Alq分子のN-Al結合及びC-O-Al結合の一部が破壊されたことが示されている。価電子帯構造も非常に変化し、金属の様な導電性表面の形成が示唆されている。このことは、カソードからAlq層に電子が注入されたときに無放射消光を引き起こ

し、さらには電氣的短絡をもたらすであろうことを示唆するものである。

【0006】カソードをスパッタ堆積するに際し、Alq表面は、数百ボルトのAr⁺衝突を大量に受ける。Ilungら(J. Appl. Phys. 86, 4607 [1999])が示したように、価電子帯構造はわずか 9×10^{14} /cm²の線量で変化する。しかしながら、Ar雰囲気中でAlq表面にカソードをスパッタすると、デバイス性能を劣化させる。

【0007】スパッタによる損傷は、蒸着変数を適切に選定することにより、少なくともある程度は抑制することができる。TDK社のNakayaらの欧州特許出願公開第0876086A2号、同第0880305A1号及び同第0880307A2号に、カソードをスパッタ法で蒸着する方法が記載されている。すべての有機層を蒸着した後、真空状態をそのまま保ちながら、デバイスを蒸着系からスパッタ系へ移し、そこでカソード層を発光層の上に直接堆積した。カソードは0.1~20原子%のLiを含むAl合金にCu、Mg及びZrの少なくとも1種を少量追加したものとし、また、場合によっては保護オーバーコート設けた。このようにバッファ層を設けずに製作されたOLEDデバイスが、有機層/電極界面の密着性が良好で、駆動電圧が低く、発光効率が高く、そしてダークスポットの展開速度が遅いということで、特許請求された。Grotheらの西独特許出願第DE19807370C1号に、Li含有量の比較的高いAl:Li合金であってMn、Pb、Pd、Si、Sn、Zn、Zr、Cu及びSiCから選ばれた1種以上の追加元素を有するものをスパッタしたカソードが記載されている。いずれの例においてもバッファは一切使用されていないが、電場発光が比較的低電圧で得られた。低蒸着速度を採用することにより、スパッタによる損傷がある程度抑えられたのかもしれない。スパッタ出力を低下させることにより、有機層が受ける損傷が軽減され得ることは、容易に予測される。しかしながら、出力を低くすると、蒸着速度が実用上不可能なほど低くなることもあり、またスパッタの利点も減少し、さらにはその実益がなくなることさえある。

【0008】カソードを高速スパッタする際の損傷を極力軽減するため、電子輸送層の上に保護コーティングを設けることが有益となり得る。この保護層、別名バッファ層は、有効であるためには強健である必要がある。しかしながら、該バッファ層は、耐プラズマ性を有するだけでなく、デバイスの動作を妨害してはならず、かつ、デバイス性能を維持しなければならない。Parthasarathyら(J. Appl. Phys. 72, 2138 [1998])は、金属を含まないカソードをスパッタ堆積する際に、銅フタロシアニン(CuPc)と亜鉛フタロシアニン(ZnPc)とからなるバッファ層を適用することについて報告している。該バッファ層は、スパッタ処理中の下部の有機層への損傷を防止した。Ilungら(J. Appl. Phys. 86, 4607 [1999])は、カソ

ードの高エネルギー蒸着を可能ならしめるCuPcバッファ層の適用について開示している。該カソードはドーパント(例、Li)を含有しており、これが該バッファ層中で拡散して、有機発光構造体と該バッファ層との間に電子注入層を提供した。欧州特許出願第0982783A2号(Nakaya et al.)に、Al:Li合金のカソードが記載されている。該カソードは、ポルフィリン又はナフタセン系化合物から構築されたバッファ層を発光層とカソードとの間に配置してスパッタすることにより製作された。スパッタ電極を含むデバイスは、駆動電圧が低く、発光効率が高く、そしてダークスポットの成長が遅くなった。これらどの文献においても高効率デバイスが製造されたことについて特許が請求されているが、スパッタによる損傷をなくしたことに言及しているものはまったくない。

【0009】従来技術のデバイス構造の欠点は、異なる色で発光するドーパントを含むデバイスについて理想的に適するものではないことである。CuPcは、緑色の波長域での透明性は十分であるが、赤色と青色の波長域での透明性が実質的に低くなる。フルカラー用デバイスにおいて有用となるためには、バッファは、均一な透明性をより大きな波長域で示す必要がある。別の望ましくない特徴として、フタロシアニン層は厚さを約20nmにしなければならないので、長い蒸着時間を必要とする点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、可視波長域での透明性が比較的均一であり、かつ、電極をスパッタ堆積する際の損傷に対して顕著な保護を与える、そのようなOLEDデバイス構造体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】かかる目的は、(a) 基板、(b) 該基板の上に設けられた、導電性材料でできたアノード層、(c) 該アノード層の上に設けられた、電場発光材料を含む発光層、(d) 該発光層の上に設けられた、アルカリハロゲン化物を含有する第1バッファ層と、該第1バッファ層の上に設けられた、金属又は合金を含有する2.0~4.0Vの範囲内の仕事関数を示す第2バッファ層との少なくとも2層を含むバッファ構造体、及び(e) 該バッファ構造体の上に設けられた、金属又は合金でできたスパッタ層を含んで成る有機発光ダイオードデバイスにおいて達成される。

【0012】

【発明の実施の形態】発明の説明においては、有機発光ダイオードデバイスの動作特徴及び各種層の名称を示すものとして頭字語を使用する。参考のためそれらを表1に列挙する。

【表1】

表 1

OLED	有機発光ダイオード
ITO	インジウム錫酸化物
HIL	正孔注入層
HTL	正孔輸送層
EML	発光層
ETL	電子輸送層
NPB	4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (NPB)
Alq	トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム
LiF	フッ化リチウム
Y	イットリウム
Mn	マンガン
Mg:Ag	マグネシウム銀合金
Al	アルミニウム
Ag	銀

【0013】ここで図1を参照する。本発明のOLEDデバイス100は、基板101と、アノード102と、正孔注入層(HIL)103と、正孔輸送層(HTL)104と、発光層(EML)105と、電子輸送層(ETL)106と、2つのバッファ層107及び108と、カソード109とを含む。動作させるにあたり、アノードとカソードを導体111を介して電源110に接続して電流を有機層中に通すと、OLEDデバイスから発光又はエレクトロルミネセンスが生じる。アノード及びカソードの透光性によって、エレクトロルミネセンスはアノード側からもカソード側からも見ることができる。エレクトロルミネセンスの強度は、OLEDデバイスを通する電流の量に依存するが、これはひいては当該有機層の発光特性及び電気特性並びにアノード102及びカソード109の電荷注入特性に依存する。

【0014】以下、OLEDデバイスを構成する各種層の組成及び機能について説明する。基板101は、ガラス、セラミック又はプラスチックであることができる。OLEDデバイスの製作には高温プロセスは必要とされないもので、100℃程度の処理温度に耐え得るものであればどのような基板でも有用であり、これにはほとんどの耐熱プラスチックが含まれる。基板は、硬質プレート、柔軟シート又は曲面といった形態をとることができる。基板101は、電子的バックプレーン(backplane)を具備した支持体であることができ、この場合、電子的アドレス素子及びスイッチング素子を含むアクティブマトリクス基板となる。このようなアクティブマトリクス基板の例として、CMOS回路素子を具備した単結晶シリコンウェハ、高温ポリシリコン薄膜トランジスタを具備した基板、低温ポリシリコン薄膜トランジスタを具備した基板、等が挙げられる。当業者であれば、OLEDデバイスのアドレス及び駆動に、他の回路素子が使用できることを認識するであろう。

【0015】アノード102は、カソードに対して正の電位をOLEDデバイスに印加したときに当該有機層に正孔(ホール)を注入する機能を提供する。例えば、譲受人

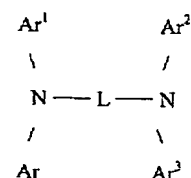
共通の米国特許第4,720,432号に、インジウム錫酸化物(ITO)が、仕事関数が比較的高いので、高効率アノードを形成することが記載されている。ITO薄膜自体が透明であるので、ITO被覆ガラスはOLEDデバイスの製作にとって優れた支持体となる。その他の適当なアノード材料として、Au、Pt、Pd又はこれら金属の合金のような高仕事関数金属が挙げられる。

【0016】正孔注入層(HIL)103は、アノード102から有機層へ正孔を注入する効率を高める機能を提供する。例えば、譲受人共通の米国特許第4,885,211号に、正孔注入層103として、ポルフォリン系又はフタロシアニン系化合物が有用であり、輝度効率及び動作安定性が向上することが記載されている。他の好適なHIL材料に、プラズマ式蒸着法により蒸着されたフッ素化ポリマーであるCF_x (0 < x ≤ 2) がある。CF_xの調製法及び特性については、Hungらの1998年11月5日出願の発明の名称「Organic Electroluminescent Device With a Non-Conductive Fluorocarbon Polymer」の譲受人共通の米国特許出願第09/186,538号に記載されており、その記載事項を本明細書の一部とする。

【0017】正孔輸送層(HTL)104は、正孔を発光層(EML)105へ輸送する機能を提供する。HTL材料には、譲受人共通の米国特許第4,720,432号に記載されているように、各種の芳香族アミンが含まれる。HTL材料の好適な種類には下式(I)のテトラアリアルジアミンが含まれる。

【0018】

【化1】



(I)

【0019】上式中、Ar、Ar¹、Ar²及びAr³は、各々独立に、フェニル部分、ビフェニル部分及びナフチル部分の中から選ばれ、Lは2価のナフチレン部分又はd_hを表し、dはフェニレン部分を表し、nは1~4の整数であり、そしてAr、Ar¹、Ar²及びAr³の少なくとも一つはナフチル部分である。以下、有用な特定の(縮合芳香環を含有する)芳香族第三アミンを例示する。

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPB)

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン

2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン

【0020】図1の発光層105は、該層内で正孔と電子が再結合する結果として発光する機能を提供する。発光層の好適な実施態様には、1種以上の蛍光色素をドーブしたホスト材料が含まれる。このホスト/ドーバント系組成を採用することにより、高効率OLEDデバイスを構築することができる。同時に、ELデバイスの色を、共通のホスト材料において発光波長の異なる複数の蛍光色素を使用することにより調節することもできる。Tangらは、このドーバント計画を、譲受人共通の米国特許第4,769,292号において、Alqをホスト材料とするOLEDデバイスについて詳細に説明している。Tangらの米国特許第4,769,292号に記載されているように、発光層は、緑色発光性ドーブ型材料、青色発光性ドーブ型材料又は赤色発光性ドーブ型材料を含有することができる。

【0021】好適なホスト材料として、キレート化金属を、例えばAl、Mg、Li、Znとする8-キノリノール系金属キレート化合物が挙げられる。別の好適な種類のホスト材料として、譲受人共通の米国特許第5,935,721号(Shiら)に記載されているようなアントラセン誘導体、例えば、9,10-ジナフチルアントラセン、9,10-ジアントリルアントラセン、アルキル置換型9,10-ジナフチルアントラセン、が挙げられる。

【0022】ドーバント材料には、蛍光性及びリン光性の色素及び顔料のほとんどが含まれる。好適なドーバント材料として、譲受人共通の米国特許第4,769,292号(Tangら)及び同第6,020,078号(Chenら)に記載されているような、クマリン6のようなクマリン類、4-ジシアノメチレン-4Hピランのようなジシアノメチレンピラン類が挙げられる。

【0023】図1の電子輸送層106は、カソードから注入された電子を発光層105へ送り込む機能を提供する。有用な材料として、Alq、ベンズアゾールその他譲受人共通の米国特許第5,645,948号(Shiら)に記載されている材料が挙げられる。

【0024】図1の第1バッファ層(107)及び第2バッファ層(108)は、カソードをスパッタ堆積する際の損傷を抑える機能を提供することにより、OLEDデバイスの性能を維持し、又は高める。スパッタによる損傷を最小限に抑えるためには両方のバッファ層が必要であることがわかった。電子輸送層に隣接する第1バッファ層は、アルカリハロゲン化合物に属する材料を含む。好適な材料としてLiF、NaCl、KI、CsF及びCsIが挙げられる。これらの材料は昇華性であり、常用の蒸着法によって薄膜状に蒸着させることができる。これらは電気絶縁体であるため、これらの材料を使用した第1バッファ層の有用な厚さは当然に10nmを超えない範囲となる。好適な厚さは0.1nmより厚く3nmより薄い範囲内である。

【0025】図1の第2バッファ層(108)は、イットリウム及びマンガンを含む。他の有用な材料として、ガリウム、インジウム、鉛、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属であってその仕事関数が2.0V~4.0Vの範囲内にあるものが挙げられる。これらの材料の中には、常用の蒸着法で薄膜状に蒸着できるものもあれば、蒸気圧が低い場合電子ビーム蒸着を必要とするものもある。本発明の実施例で示したように、第1バッファ層が存在しない場合、第2バッファ層ではスパッタによる損傷を軽減するという効果はかなり低い。OLEDデバイスの輝度効率は低く、また駆動電圧は高くなる。本発明によると、カソードのスパッタによる損傷を極力軽減するためには、第1バッファ層と第2バッファ層を両方設ける必要がある。これらの2層を使用することによる有利な効果は、まったく意外なものである。第1バッファ層は電子輸送層に隣接して配置され、そして第2バッファ層は第1バッファ層の上に配置される。第2バッファ層の厚さは0nmより厚く20nmより薄い範囲内とする。第2バッファ層の好適な厚さは0nmより厚く10nmより薄い範囲内である。2層形バッファ構造体の厚さは0nmより厚く30nmより薄い範囲内とする。該バッファ構造体の厚さは、0nmより厚く5nmより薄い範囲内とすることが好ましい。図1の層(109)は、デバイスの電子注入層の導電性及び反射性を高める。スパッタ堆積法は、強健な薄膜堆積法であることから好ましい。

【0026】スパッタ装置は、直径2インチ(50.8mm)のDCスパッタガン及び1kW DC電源を備えた。これらの研究では純粋Agのターゲットを使用した。他の金属又は合金のターゲットでも使用することは可能である。ターゲットと基板の間の距離は3インチ(76.2mm)とした。チ

ランバーを 1×10^{-6} トルになるまで排気し、一定圧（通常16ミリトル）を維持するため純粋Arで埋め戻した。Agターゲットに印加したスパッタ出力は75Wとし、薄膜蒸着速度は約1.5nm/秒となった。本研究では、所望の薄膜厚を得るため、出力や蒸着時間のような蒸着変数を変更した。単一ターゲットによるスパッタ法を採用したが、処理量を増大させるために複数のターゲットを同時にスパッタする方法を採用してもよい。DCの代わりに、交流電源としてRFを採用してもよい。金属層の代わりに、特性を改良した合金層を利用してもよいこ

【0027】図1の態様が好適であると考えられるが、当業者であれば、正孔注入層103、正孔輸送層104及び電子輸送層106を使用しないデバイスも作製し得ることを

認識することができる。また、当業者であれば、発光層が正孔輸送機能及び電子輸送機能を有するように選定され得ること、そしてアノードが正孔注入層として機能し得ることも認識することができる。このような場合、デバイスは層105を必要とするが、層103、104及び106を必要としない。

【0028】

【実施例】以下の実施例では、列挙した頭字語に対応する適当な構造及び動作変数について表1を参照する。下記表中、V(ボルト)は、デバイスに20mA/cm²を流すのに要する電圧を表し、またL(cd/m²)は、この条件下でのOLEDデバイスの輝度を表す。さらに、下記の表2及び表3を後述の実施例において参照する。

【0029】表2：LiF/Al標準カソードを具備したOLEDデバイス及びLiF/Y系2層形バッファ上にAg層をスパッタしたOLEDデバイスの構造、層厚及び性能

【表2】

デバイス番号	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CF _x 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	第1バッファ層 LiF 厚さ (nm)	第2バッファ層 Y 厚さ (nm)	Alカソード厚さ (nm) 蒸着型	Agリフレクター厚さ (nm) スパッタ型	ボルト	EL (Cd/m ²)
100	42	1	75	60				60	10.2	1
101	42	1	75	60		1.5		60	6.9	368
102	42	1	75	60	0.5	1.5		60	6.1	499
103	42	1	75	60	0.5		60		5.4	484
301	42	1	75	60		1.5		60	7.2	382
302	42	1	75	60	0.5	1.5		60	6.0	507
303	42	1	75	60	0.5		60		5.6	490

【0030】表3：LiF/Al標準カソードを具備したOLEDデバイス及びLiF/Mn系2層形バッファ上にAg層をスパ

タしたOLEDデバイスの構造、層厚及び性能

【表3】

デバイス番号	アノード ITO 厚さ (nm)	HIL CF _x 厚さ (nm)	HTL NPB 厚さ (nm)	EML/ETL Alq 厚さ (nm)	第1バッファ層 LiF 厚さ (nm)	第2バッファ層 Mn 厚さ (nm)	Alカソード厚さ (nm) 蒸着型	Agリフレクター厚さ (nm) スパッタ型	ボルト	EL (Cd/m ²)
201	42	1	75	60		1.5		60	6.8	355
202	42	1	75	60	0.5	1.5		60	5.9	427
103	42	1	75	60	0.5		60		5.4	484
401	42	1	75	60		1.5		60	6.9	383
402	42	1	75	60	0.5	1.5		60	6.2	449
403	42	1	75	60	0.5		60		5.8	499

【0031】例1

表2に、本発明のデバイスと対照用デバイスを含むデバイス構造及びデバイス性能をまとめて記載する。デバイス100、101、102及び103のITO、HIL、HTL及びEML/ETLは同一とし、有機層HIL及びEML/ETLは1回のポンプダウン運転で蒸着した。デバイス100はバッファ層を含まず、Alq系ETL層の上に厚さ60nmのAg層を直接スパッタした。このデバイスは、異常に高い動作電圧と極端に低い効率が示すように、性能がひどく劣化した。この劣化は、多

分スパッタの際に誘発された損傷によるためであり、またAgの仕事関数が高いため（Ag仕事関数～4.4V）でもあろう。対照用デバイス103は、0.5nmのLiF層の上に厚さ60nmの電子ビーム蒸着型Al層を配してなる標準カソードを設けたものであるが、輝度効率2.4cd/A及び動作電圧5.4Vを示した。デバイス101には、厚さ1.5nmの電子ビーム蒸着型Y金属バッファ（仕事関数～3.4V）層を設け、その上に厚さ60nmのAg層を、デバイス100の場合と同一の条件下でスパッタした。デバイス101は、効率

1.8 cd/A及び動作電圧6.9 Vを示し、デバイス100よりも顕著に高い性能を示した。しかしながら、デバイス101の性能は、対照用デバイス103の性能には及ばない。デバイス102の構造には、0.5 nmのLiF層の上に1.5 nmのY層を配してなる2層形バッファ構造体が含まれる。デバイス102の2層形バッファ構造体により、バッファ層を1層しか含まないデバイス101に対し、効率で36%、動作電圧で0.8 Vの改良が得られた。本発明によるデバイスである2層形バッファ型デバイス102は、対照用デバイス103と同等の輝度効率2.5 cd/Aを示した。該2層形デバイスの動作電圧は該対照用デバイスよりも若干高いが、デバイス構造のバリエーションや測定の不確実性がこの不一致の原因となり得る。したがって、2層形バッファにより、スパッタ時の損傷がなくなった、又は大幅に軽減された、と考えられる。

【0032】例2

表2に、本発明のデバイスと対照用デバイスを含む別の組のデバイス構造及びデバイス性能を記載する。同様に、デバイス301、302及び303のITO、HIL、HTL及びEML/ETLは同一とし、有機層HIL及びEML/ETLは1回のポンプダウン運転で蒸着した。このバッチの対照用デバイス303にも、0.5 nmのLiF層の上に60 nmの蒸着型A1層を配してなる標準カソードを設けた。このデバイスは、輝度効率2.5 cd/A及び動作電圧5.6 Vを示した。デバイス301には、厚さ1.5 nmのY金属バッファ層を設け、その上に厚さ60 nmのAg層を、例1のデバイスの場合と同一の条件下でスパッタした。デバイス301は効率1.9 cd/A及び動作電圧7.2 Vを示した。しかしながら、デバイス301の性能は、対照用デバイス303の性能には及ばない。デバイス302の構造には、0.5 nmのLiF層の上に1.5 nmのY層を配してなる2層形バッファ構造体が含まれる。デバイス302の2層形バッファ構造体により、LiFバッファ層しか含まないデバイス301に対し、効率で33%、動作電圧で1.2 Vの改良が得られた。本発明によるデバイスである2層形バッファ型デバイス302は、対照用デバイス303と同等の輝度効率2.5 cd/Aを示した。該2層形デバイスの動作電圧は該対照用デバイスよりも0.4 V高いが、この相違は、多分にデバイス構造のバリエーションや測定の不確実性によるものである。したがって、2層形バッファにより、上層スパッタ堆積時の損傷がなくなった、又は大幅に軽減された、と考えられる。

【0033】例3

表3に、異なるバッファ構造体を使用する本発明のデバイス数種と対照用デバイスのデバイス構造及びデバイス性能を記載する。同様に、デバイス201、202及び103のHTL及びEML/ETLは同一とし、1回のポンプダウン運転で蒸着した。対照用デバイス103には、0.5 nmのLiF層の上に60 nmの蒸着型A1層を配してなる標準カソードを設けた。このデバイスは、輝度効率2.4 cd/A及び動作電圧5.4 Vを示した。デバイス201には、厚さ1.5 nmの熱蒸着型

Mn金属バッファ (Mn仕事関数 \sim 3.8 eV) 層を設け、その上に厚さ60 nmのAg層を、例1のデバイスの場合と同一の条件下でスパッタした。デバイス201は効率1.8 cd/A及び動作電圧6.8 Vを示した。しかしながら、デバイス201の性能は、対照用デバイス103の性能には及ばない。デバイス202の構造には、0.5 nmのLiF層の上に1.5 nmのMn層を配してなる2層形バッファ構造体が含まれる。デバイス202の2層形バッファ構造体により、LiFバッファ層しか含まないデバイス201に対し、効率で20%、動作電圧で0.9 Vの改良が得られた。本発明によるデバイスである2層形バッファ型デバイス202は、対照用デバイス103に近い輝度効率2.1 cd/Aを示した。該2層形デバイスの動作電圧は該対照用デバイスよりも0.5 V高いが、この相違は、デバイス構造のバリエーションや測定の不確実性による可能性がある。したがって、2層形バッファにより、上層スパッタ堆積時の損傷が大幅に軽減されたと考えられる。

【0034】例4

表3に、別の組の本発明のデバイス数種と対照用デバイスのデバイス構造及びデバイス性能を記載する。同様に、デバイス401、402及び403のITO、HIL、HTL及びEML/ETLは同一とし、有機層HIL及びEML/ETLは1回のポンプダウン運転で蒸着した。このバッチの対照用デバイス403には、0.5 nmのLiF層の上に60 nmの蒸着型A1層を配してなる標準カソードを設けた。このデバイスは、輝度効率2.5 cd/A及び動作電圧5.8 Vを示した。デバイス401には、厚さ1.5 nmのMn金属バッファ層を設け、その上に厚さ60 nmのAg層を、例1のデバイスの場合と同一の条件下でスパッタした。デバイス401は効率1.9 cd/A及び動作電圧6.9 Vを示した。しかしながら、デバイス401の性能は、対照用デバイス403の性能には及ばない。デバイス402の構造には、0.5 nmのLiF層の上に1.5 nmのMn層を配してなる2層形バッファ構造体が含まれる。デバイス402の2層形バッファ構造体により、LiFバッファ層しか含まないデバイス401に対し、効率で33%、動作電圧で0.7 Vの改良が得られた。本発明によるデバイスである2層形バッファ型デバイス402は、対照用デバイス403に近い輝度効率2.2 cd/Aを示した。該2層形デバイスの動作電圧は該対照用デバイスよりも0.6 V高いが、この相違は、デバイス構造の差や測定の不確実性による可能性がある。したがって、2層形バッファにより、上層スパッタ堆積時の損傷がなくなった、又は大幅に軽減されたと考えられる。

【0035】上記実施例は、低仕事関数材料の極薄単層形バッファをA1q電子輸送層上に蒸着することにより、EML媒体がスパッタによる損傷からある程度は保護されることを示している。本発明によると、LiF層上に低仕事関数層を配してなる2層形バッファ構造体が、その上に電極をスパッタ堆積する際の損傷から有機活性層を保護する上で極めて有効となり得る。特筆すべきは、スパッ

タによる損傷を実質的になくすのに、わずか2～3ナノメートルにしかならない極薄バッファ構造体で十分であるということである。電極をスパッタしたデバイスは、性能面で、カソードを蒸着したデバイスと実質的に同等である。

【0036】

【発明の効果】本発明の有利な効果は、カソードをスパッタ堆積する際の有機層への損傷が極力軽減されることである。本発明は、スパッタ処理の高速化を可能にし、かつ、フルカラーの大面积デバイス及びディスプレイに好適である。バッファ層を2層有する本発明によるバッファ構造体は、金属／合金バッファ層のみを有することを除き同等の構造を有するデバイスと比べ、実質的に優れた性能を示した。該バッファ構造体は非常に薄い上、可視波長域での透明性が比較的均一であり、しかもカソードをスパッタ堆積する際の損傷に対して顕著な保護を与える。本発明の別の有利な効果は、該スパッタ堆積法

で得られたOLEDデバイスが効率的であり、低駆動電圧で動作可能であることである。

【図面の簡単な説明】

【図1】OLEDデバイスの層構造を示す略図である。

【符号の説明】

100…有機発光ダイオードデバイス(OLED)

101…基板

102…アノード

103…正孔注入層(HIL)

104…正孔輸送層(HTL)

105…発光層(EML)

106…電子輸送層(ETL)

107…バッファ層

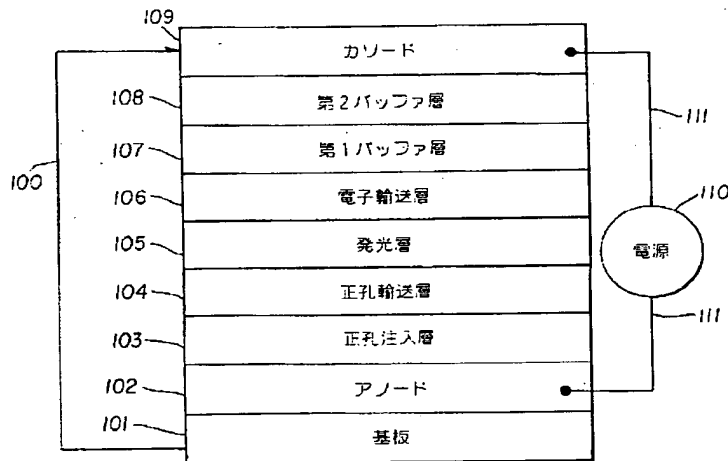
108…バッファ層

109…カソード

110…電源

111…導体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョゼフ クル マダシル
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14621,
ロチェスター、レセスターシャー ドライ
ブ 164

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB18 CC00 DB03
FA01